

DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION

A2

(21)

N° 76 20917

Se référant : au brevet d'invention n. 76.13929 du 10 mai 1976.

(54) Nouvelle composition cosmétique à base de copolymères anhydrides mono-estérifiés
ou mono-amidifiés, copolymères nouveaux et leur procédé de préparation.(51) Classification Internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/09.

(22) Date de dépôt 8 juillet 1976, à 15 h 42 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 5 du 3-2-1978.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Mondet et Christos Papantoniou.

(73) Titulaire : Idem (71)

(74) Mandataire : Cabinet Michel Nony, Conseil en brevets d'invention, 29, rue Cambacérés,
75008 Paris.

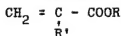
Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Le brevet auquel se rattache le présent Certificat d'Addition a pour objet à titre de produit industriel nouveau une composition cosmétique sous forme de laque ou de lotion de mise en plis contenant en tant que résine un copolymère résultant de la copolymérisation d'un anhydride d'acide insaturé et d'un ester allylique ou méthallylique, les fonctions anhydrides dudit copolymère étant mono-estérifiées et/ou mono-amidifiées.

Les copolymères utilisables selon le brevet principal sont soit des bipolymères soit des terpolymères ou polymères supérieurs.

Dans ce dernier cas, ils résultent de la copolymérisation d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

- a) les α -oléfinés ayant de 3 à 18 atomes de carbone,
- b) les éthers vinyliques ayant de 3 à 20 atomes de carbone,
- c) les esters acryliques ou méthacryliques de formule :



dans laquelle :

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 18 atomes de carbone, un radical $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, un radical $-\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2\text{OH}$ ou un radical $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_x - \text{R}''$, R'' étant

un radical méthyle ou éthyle et x étant 3 ou 4.

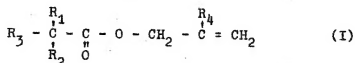
d) l'acide acrylique ou méthacrylique,

et e) la N-vinyl pyrrolidone.

Le brevet auquel se rattache le présent Certificat d'Addition a également pour objet à titre de produit industriel nouveau lesdits terpolymères et polymères supérieurs.

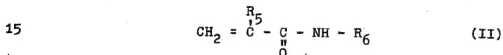
Le présent Certificat d'Addition a pour objet une perfectionnement ou une variante au brevet principal et notamment une composition cosmétique contenant en tant que résine un copolymère résultant de la copolymérisation :

- 1) d'au moins un anhydride d'acide insaturé,
- 2) d'au moins un ester allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante :



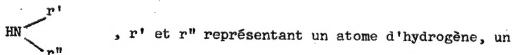
dans laquelle :

- 5 R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
 R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle,
 R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle
 10 linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et 3) d'au moins un acrylamide ou méthacrylamide de formule :



dans laquelle :

- R_5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
 R_6 représente un atome d'hydrogène ou le radical
 20 $\overset{\overset{R_7}{|}}{C} - (CH_2)_n - CH_3$, R_7 représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus,
 25 les fonctions anhydrides dudit copolymère étant soit mono-estérifiées à l'aide d'au moins un alcool aliphatique inférieur de formule $R'-OH$, R' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 5 atomes de carbone, soit mono-amidifiées à l'aide d'au moins une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique de
 30 formule :



- radical alkyle linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par
 35 ou plusieurs OH, ledit radical ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou r' et r'' pris ensemble forment un cycle ou hétérocycle ayant de 4 à 5 atomes de carbone.

Parmi les alcools de formule $R'-OH$, on peut en particulier citer : le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le
 40 n-butanol.

Parmi les amines de formule



, on peut en particulier citer : la propylamine,

- 5 l'isopropylamine, la butylamine, la dibutylamine, l'hexylamine, la dodécylamine, la morpholine, la pipéridine, la pyrrolidine, la N-méthyl pipérazine, la mono-éthanolamine, la diéthanolamine, la tri-isopropanolamine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

- 10 Dans une forme particulière de réalisation, les fonctions anhydrides du copolymère peuvent être à la fois mono-estérifiées et mono-amidifiées.

Parmi les anhydrides d'acides insaturés, on peut citer : l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique et l'anhydride

- 15 itaconique.

Parmi les esters allyliques et méthallyliques, on peut citer : l'acétate, le propionate, le butyrate, l'hexanoate, l'octanoate, le dodécanoate, l'octadécanoate, le pivalate, le

20 hexanoate, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle ou de méthallyle.

Parmi les acrylamides et méthacrylamides de formule II,

on peut en particulier citer : la N-tertiobutyl acrylamide, la

- 25 N-octyl acrylamide, la N-décy acrylamide, la N-dodécy acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) propyl-17 acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) butyl-17 acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) pentyl-17 acrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondantes.

Les copolymères selon le présent certificat d'addition

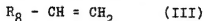
- 30 sont de préférence des terpolymères, c'est-à-dire qu'ils résultent de la copolymérisation d'un anhydride insaturé, d'un ester allylique ou méthallylique et d'un acrylamide ou méthacrylamide, mais ces copolymères peuvent également être des tétra, penta ou polymères supérieurs dans le cas où ils résultent de la copolymérisation de plus d'un anhydride insaturé et/ou de plus d'un
- 35 ester allylique ou méthallylique et/ou encore de plus d'un acrylamide ou méthacrylamide de formule II.

Selon une autre forme de réalisation, les copolymères selon le présent certificat d'addition peuvent également résul-

- 40 ter de la copolymérisation d'un anhydride d'acide insaturé, d'un ester allylique ou méthallylique, d'un acrylamide ou méthac-

orylamide et d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

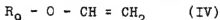
a) les α -oléfinés de formule :



- 5 dans laquelle R_8 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone.

Parmi les α -oléfinés, on peut en particulier citer : le propène-1, le butène-1, l'hexène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1 et l'octadécène-1.

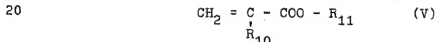
- 10 b) les éthers vinyliques de formule :



dans laquelle R_9 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

- Parmi les éthers vinyliques, on peut en particulier
15 citer : le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le propyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'hexyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, l'hexadécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther.

c) les esters acryliques ou méthacryliques de formule:



dans laquelle R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R_{11} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 18 atomes de carbone, un radical $-(CH_2)_2 - N(CH_3)_2$, un

- 25 radical $-CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_2OH$, ou un radical $-(CH_2 - CH_2 - O)_k - R_{12}$

R_{12} étant un radical méthyle ou éthyle et k étant 3 ou 4.

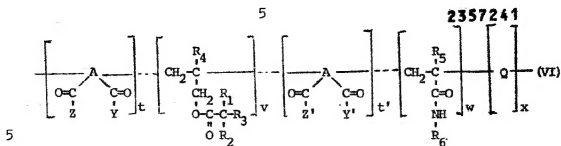
- Parmi les esters acryliques et méthacryliques, on peut en particulier citer : les acrylates de méthyle, d'éthyle, de
30 propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertibutyle, d'hexyle, d'octyle, de décyle, de dodécyle, d'octadécyle, de N-N-diméthyl-amino-2 éthyle, de di-hydroxy-2,3 propyle, d' ω -méthyl ou éthyl polyéthylèneglycol, ainsi que les méthacrylates correspondants.

d) l'acide acrylique ou méthacrylique,

- 35 et e) la N-vinylpyrrolidone.

Les copolymères selon la présente invention ont en général un poids moléculaire compris entre 5.000 et 300.000 et de préférence compris entre 10.000 et 150.000.

- Selon une forme préférentielle de l'invention, les copo-
40 lymères correspondent à la formule générale suivante :



dans laquelle :

A représente soit le radical : $-\text{C} \begin{array}{l} \text{R}_4 \\ | \\ \text{CH} \end{array} -$

10 soit le radical : $-\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ | \end{array} -$

Z, Z' et Y' représentent un radical pris dans le groupe constitué par : $-\text{OH}$ et $-\text{OB}^+$, B⁺ étant un ion métal alcalin, ammonium
15 ou ammonium substitué,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par :

(i) $-\text{OR}'$, R' étant un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 5 atomes de carbone,

20 (ii) $-\text{N} \begin{array}{l} \text{r}' \\ \text{r}'' \end{array}$, r' et r'' représentent un

atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs OH, ledit radical ayant de 1 à 5 atomes de carbone, ou r' et r'' pris ensemble
25 forment un hétérocycle pris dans le groupe constitué par : la pyrrolidine, la pipéridine, la morpholine et la N-méthyl pipérazine,

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle
30 ou isopropyle,

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone,

R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

et R₆ représente un atome d'hydrogène ou le radical

35 $-\text{C} \begin{array}{l} \text{R}_7 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$; R₇ représentant un atome d'hydrogène

ou le radical méthyle et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus,

- t + t' correspondant à 30-55 % en moles, t étant au moins égal à 10 %,
v correspondant à 5-50 % en moles,
w correspondant à 5-65 % en moles,
5 x correspondant à 0-50 % en moles quand Q est au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par les α -oléfinés de formule III et les éthers vinyliques de formule IV ci-dessus, et x correspondant à 0-70 % en moles quand Q est au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe
10 constitué par les esters acryliques ou méthacryliques de formule V, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinylpyrrolidone.

Dans les copolymères selon l'invention, les motifs anhydrides mono-estérifiés ou mono-amidifiés sont de préférence
15 compris entre 35 et 55 % en moles.

Comme indiqué précédemment, les compositions cosmétiques selon l'invention sont soit des laques pour cheveux se présentant sous forme d'aérosols, soit des lotions de mises en plis.

- 20 Comme le montre la formule (VI), on utilise dans ces types de compositions, de préférence les copolymères sous forme de sels obtenus à l'aide d'une base minérale ou organique de façon à les rendre plus solubles à la fois dans l'eau et dans certains solvants organiques, en particulier dans les
25 hydrocarbures halogénés couramment employés comme propulseurs des aérosols. Parmi les bases minérales ou organiques, on peut citer l'ammoniaque, la lithine, la soude, la potasse, les mono-di- et tri-éthanolamines, la N-(aminoéthyl) éthanolamine, les mono-, di- et tri-isopropanolamines, l'amino-2 méthyl-2
30 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, la morpholine, la N-(hydroxyéthyl)-morpholine ou certains amino-acides tels que l'histidine, la lysine, l'arginine et l'ornithine.

Les quantités de bases employées peuvent varier dans de larges limites par exemple entre 10 à 150 % et de préférence
35 entre 50 et 100 % par rapport à la quantité théorique requise pour la neutralisation. De façon avantageuse, on utilise des quantités équimoléculaires de bases par rapport aux fonctions carboxyliques du copolymère.

La concentration en copolymère dans les compositions
40 est généralement comprise entre 0,2 et 5 % en poids par rapport

au poids total des compositions.

Les laques aérosols selon l'invention peuvent être réalisées en conditionnant dans une bombe aérosol de 0,2 à 4 % en poids d'un copolymère, de 6 à 30 % et de préférence 5 de 8 à 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué par un gaz propulseur liquéfié sous pression tel que le dichlorodifluorométhane, le trichlorofluorométhane, le monochlorodifluorométhane, le protoxyde d'azote ou du gaz carbonique ou des mélanges de ceux-ci.

10 En tant qu'alcools, on utilise de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique.

Les lotions de mises en plis selon l'invention peuvent être par exemple réalisées en introduisant dans une solution hydroalcoolique ayant un titre de 20 à 70 % en alcool de 0,4 15 à 5 % en poids d'un copolymère.

Les laques et lotions de mises en plis selon l'invention peuvent également contenir d'autres adjuvants conventionnellement utilisés dans ces types de compositions, et par exemple des parfums, des colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits cationiques, des produits non ioniques, 20 des silicones ou d'autres résines cosmétiques.

Les copolymères utilisés dans les compositions selon l'invention sont nouveaux et sont préparés par copolymérisation en solution dans un solvant anhydre tel que le benzène, le 25 toluène, le dichloréthane, le méthyl chloroforme, la méthyléthylcétone ou la méthylisobutylcétone.

Bien entendu d'autres méthodes connues de polymérisation peuvent être utilisées.

La concentration en monomères par rapport au solvant 30 est de préférence de 20 à 80 % en poids.

La réaction de polymérisation est initiée à l'aide d'un catalyseur. Comme catalyseur, on peut utiliser en particulier des peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, l'azo-bis-isobutyronitrile. On peut également utiliser 35 des peresters tels que le peroctanoate de tertiobutyle, le perisononanoate de tertiobutyle, le perpivalate de tertiobutyle ou également des peroxydicarbonates de dialkyle tels que les peroxydicarbonates de diisopropyle, de dihexyle, de di-(éthylhexyle) et de dicyclohexyle. Le catalyseur est de préférence 40 ajouté au mélange réactionnel dans une proportion d'environ

1 à 6 % et de préférence entre 2 à 4 % par rapport au poids des monomères mis à réagir.

Après la fin de la polymérisation, le copolymère obtenu est isolé par évaporation du solvant ou par précipitation dans un solvant approprié et ensuite séché.

Parmi les solvants appropriés pour la précipitation, on peut en particulier citer : l'éther éthylique, l'éther de pétrole, etc.

La réaction de polymérisation est de préférence effectuée pendant un temps de 2 à 48 heures et à une température de l'ordre de 30 à 130°C.

Après avoir isolé ou non le copolymère, celui-ci est alors soumis soit à une réaction de mono-estérification, soit à une réaction de mono-amidification.

La réaction d'estérification est en général effectuée dans un solvant tel que l'acétone, la méthyléthylcétone ou l'acétate d'éthyle, en présence de l'alcool aliphatique inférieur. La réaction a lieu de 20 à 80°C durant 10 minutes à 24 heures environ. Après refroidissement, le copolymère, totalement ou partiellement mono-estérifié, est alors précipité à l'aide d'un solvant identique à celui ayant servi à précipiter le copolymère anhydride.

La réaction d'amidification est également effectuée dans un solvant tel que l'acétone, la méthyléthylcétone, etc., en présence de l'amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique à une température de 45 à 80°C durant environ 5 à 24 heures.

Après refroidissement, le copolymère, partiellement ou totalement mono-amidifié, est ensuite précipité à l'aide d'un solvant comme par exemple l'éther éthylique, l'éther de pétrole, etc.

Si la réaction de mono-estérification n'a été réalisée que sur une partie des fonctions anhydrides, celle-ci peut être suivie d'une nouvelle réaction d'estérification à l'aide d'un alcool aliphatique différent ou d'une réaction d'amidification, dans ce dernier cas l'on obtient des copolymères mixtes mono-estérifiés- mono-amidifiés.

De même lorsque la réaction d'amidification n'a été réalisée que sur une partie des fonctions anhydrides, celle-ci peut être suivie d'une nouvelle réaction d'amidification à l'aide d'une amine différente ou d'une réaction d'estérification,

dans ce cas comme précédemment, on obtient des copolymères mixtes.

La présente invention a également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, les copolymères tels que décrits ci-dessus ainsi que leurs procédés de préparation.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif divers exemples de préparation des copolymères ainsi que différents exemples de compositions à base de ceux-ci.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE I

Préparation d'un copolymère anhydride maléique - acétate d'allyle - N-tertiobutylacrylamide mono-estérifié à l'aide d'éthanol.

(i) 44,1 g d'anhydride maléique, 4,5 g d'acétate d'allyle, 51,4 g de N-tertiobutylacrylamide et 1 g d'azo-bis-isobutyronitrile en solution dans 150 g de méthyléthylcétone sont introduits dans un ballon muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un tube adducteur d'azote.

Le mélange réactionnel est alors chauffé pendant 8 heures à 75°C. Après refroidissement, le copolymère est précipité à l'aide d'éther éthylique.

Après séchage, on obtient un rendement de 48 %.

(ii) 50 g du copolymère précédent sont dissous dans 100 g de méthyléthylcétone. A cette solution, on ajoute alors 150 g d'éthanol et on chauffe pendant 24 heures à 70°C.

On précipite alors le polymère à l'aide d'éther éthylique.

EXEMPLE II

Préparation d'un copolymère anhydride maléique - pivalate d'allyle - N-tertiobutylacrylamide mono-estérifié à l'aide d'éthanol.

(i) 44 g d'anhydride maléique, 10 g de pivalate d'allyle et 46 g de N-tertiobutylacrylamide et 1 g d'azo-bis-isobutyronitrile en solution dans 150 g de méthyléthylcétone sont introduits dans un ballon muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un tube adducteur d'azote.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé pendant 7 heures à 70-75°C. Après refroidissement, le copolymère anhydride est précipité à l'aide d'éther éthylique.

Après séchage, on obtient un rendement de 51 %.

- 5 (ii) 50 g du copolymère anhydride précèdent sont dissous dans 100 g de méthyléthylcétone. A cette solution, on ajoute alors 150 g d'éthanol et on chauffe pendant environ 24 heures à 70°C. Après refroidissement, on précipite le copolymère mono-estérifié à l'aide d'éther éthylique.

10 EXEMPLE III

Selon le même mode opératoire que ci-dessus décrit pour l'exemple II, on a préparé le copolymère suivant :

Anhydride maléique 45 %

Acétate d'allyle 5 %

- 15 N-tertiobutylacrylamide 40 %

Acrylate d'*ω*-méthyl polyéthylèneglycol 10 %

Ce copolymère ainsi obtenu a alors été mono-estérifié à l'aide d'éthanol.

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

20 EXEMPLE A

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

Copolymère préparé selon l'exemple I 8 g
Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 pH = 7,2

- 25 Parfum 0,1 g
Alcool éthylique q.s.p. 100 g

25 g de cette solution sont conditionnés dans une bombe aérosol avec 45 g de propulseur gazeux liquéfié F₁₁ (trichlorofluorométhane) et 30 g de F₁₂ (dichlorodifluorométhane)

- 30 Après pulvérisation de cette laque sur la chevelure, les cheveux sont brillants et présentent une excellente tenue.

Cette laque s'élimine parfaitement de la chevelure même après plusieurs applications lorsque les cheveux sont lavés à l'aide d'un shampoing.

35 EXEMPLE B

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

Copolymère préparé selon l'exemple II 6 g
 Amino-2 méthyl-2 propanol pH = 8
 Parfum 0,05g
 Alcool éthylique q.s.p. 100 g

- 5 25 g de cette solution sont conditionnés dans une
 bombe aérosol avec 45 g de F₁₁ et 30 g de F₁₂.

On obtient ainsi une excellente laque conférant à
 la chevelure une excellente tenue.

- Cette laque s'élimine très facilement par brossage
 10 de la chevelure ou par lavage à l'aide d'un shampooing.

EXEMPLE C

On prépare selon l'invention une lotion de mise en
 plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Copolymère préparé selon l'exemple III 2 g
 15 Diisopropanolamine pH = 7
 Parfum 0,1 g
 Colorant (suffisant pour teindre la composition)
 Alcool éthylique 45 g
 Eau q.s.p. 100 g

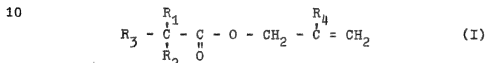
- 20 Cette lotion appliquée sur les cheveux forme un film
 non collant et confère à la chevelure une excellente tenue.

Le film peut être facilement éliminé par brossage ou
 par lavage à l'aide d'un shampooing.

RE V E N D I C A T I O N S

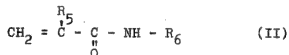
1. Composition cosmétique selon le brevet principal sous forme de laques et de lotions de mises en plis, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère résultant de la copolymérisation :

- 1) d'au moins un anhydride d'acide insaturé,
2) d'au moins un ester allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante :



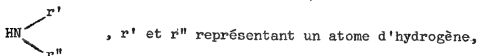
dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
 R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle,
 R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
et 3) d'au moins un acrylamide ou méthacrylamide de formule



dans laquelle :

- R_5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
 R_6 représente un atome d'hydrogène ou le radical $-\overset{\overset{R_7}{|}}{C} - (CH_2)_n - CH_3$, R_7 représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus,
les fonctions anhydrides dudit copolymère étant soit mono-estérifiées à l'aide d'au moins un alcool aliphatique de formule R^1-OH , R^1 représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 5 atomes de carbone, soit mono-amidifiées à l'aide d'au moins une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique de formule



un radical alkyle linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs OH, ledit radical ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou r' et r'' pris ensemble forment un cycle ou hétéro-cycle ayant de 4 à 5 atomes de carbone.

- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'anhydride d'acide insaturé est pris dans le groupe constitué par : l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique et l'anhydride itaconique.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée
10 par le fait que les esters allyliques et méthallyliques de formule (I) sont pris dans le groupe constitué par : l'acétate, le propionate, le butyrate, l'hexanoate, l'octanoate, le dodécanoate, l'octadécanoate, le pivalate, le néo-heptanoate, le néo-octanoate, le néo-décanoate, l'éthyl-2 hexanoate, le tétra-
15 méthyl-2,2,4,4 valérate et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle ou de méthallyle.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les acrylamides et méthacrylamides de formule II sont pris dans le groupe constitué par : la N-tertiobutyl-
20 acrylamide, la N-octyl acrylamide, la N-décy l acrylamide, la N-dodécyl acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) propyl-1/ acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) butyl-1/ acrylamide, la N-/(diméthyl-1,1) pentyl-1/ acrylamide ainsi que les méthacrylamides correspon-
dantes.

- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'alcool aliphatique inférieur de formule R'-OH est pris dans le groupe constitué par : le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol ou le n-butanol.

- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 4, caractérisée par le fait que l'amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique de formule



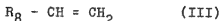
35

est prise dans le groupe constitué par :

- la propylamine, l'isopropylamine, la butylamine, la dibutylamine,
l'hexylamine, la dodécylamine, la morpholine, la pipéridine,
la pyrrolidine, la N-méthylpipérazine, la mono-éthanolamine,
la diéthanolamine, la triisopropanolamine, l'amino-2 méthyl-2
40 propanol-1 et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

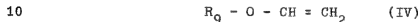
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère résulte également de la copolymérisation d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

- 5 a) les α -oléfinés de formule :



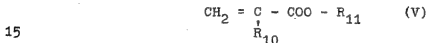
dans laquelle R_8 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone,

- b) les éthers vinyliques de formule :



dans laquelle R_9 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone,

- c) les esters acryliques et méthacryliques de formule



dans laquelle :

R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

- et R_{11} représente un radical alkyle linéaire ou ramifié
 20 de 1 à 18 atomes de carbone, un radical $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$,
 un radical $-CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_2OH$

ou un radical $-(CH_2 - CH_2 - O)_x - R_{12}$, R_{12} étant un radical méthyle ou éthyle et x étant 3 ou 4.

- 25 d) l'acide acrylique ou méthacrylique
 et e) la N-vinylpyrrolidone.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les α -oléfinés de formule (III) sont prises dans le groupe constitué par : le propène-1, le butène-1,
 30 l'hexène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1 et l'octadécène-1.

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les éthers vinyliques de formule (IV) sont pris dans le groupe constitué par : le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le propyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl
 35 éther, le butyl vinyl éther, l'hexyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, l'hexadécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther.

10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les esters acryliques et méthacryliques de formule (V) sont pris dans le groupe constitué par : les acrylates
 40 et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle,

de butyle, de tertiobutyle, d'hexyle, d'octyle, de décyle, de dodécyle, d'octadécyle, de N,N-diméthylamino-2-éthyle, de dihydroxy-2,3 propyle et de ω -méthyl ou éthyl polyéthylène glycol.

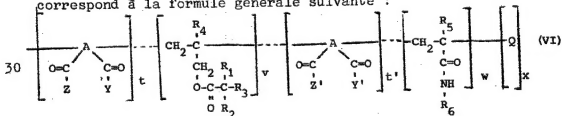
5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère a un poids moléculaire compris entre 5.000 et 300.000.

12. Composition selon la revendication 11; caractérisée par le fait que le poids moléculaire est compris entre
10 10.000 et 150.000.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère est utilisé sous forme d'un sel obtenu à l'aide d'une base minérale ou organique prise dans le groupe constitué
15 par : l'ammoniaque, la lithine, la soude, la potasse, les mono-di- et tri-éthanolamines, la N-aminocéthyl éthanolamine, les mono-, di- et tri-isopropanolamines, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, la morpholine, la N-(hydroxyéthyl)-morpholine et les aminoacides tels que
20 l'histidine, la lysine, l'arginine et l'ornithine.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les quantités de base employées varient entre 10 à 150 %, et de préférence entre 50 et 100 % par rapport à la quantité théorique requise pour la neutralisation.

25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère correspond à la formule générale suivante :



dans laquelle :

35 A représente soit le radical : $-\overset{\text{R}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{|}{\text{CH}}-$

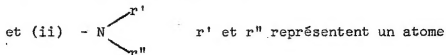
soit le radical : $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-$

40 Z, Z' et Y' représentent un radical pris dans le groupe consti-

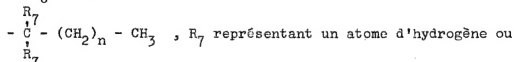
tué par : $-\text{OH}$ et $-\text{OB}^+$, B^+ étant un ion métal alcalin, ammonium ou ammonium substitué,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par :

- (i) $-\text{OR}'$, R' étant un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 5 atomes de carbone,



- d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs OH, ledit radical ayant de 1 à 5 atomes de carbone, ou r' et r'' pris ensemble forment un hétérocycle pris dans le groupe constitué par la pyrrolidine, la pipéridine, la morpholine et la N-méthyl pipérazine, R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone, R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyl, et R_6 représente un atome d'hydrogène ou le radical



- le radical méthyle et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus,

$t + t'$ correspondant à 30-55 % en moles, t étant au moins égal à 10 %,

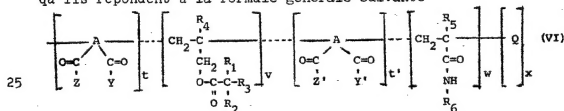
v correspondant à 5-50 % en moles,

w correspondant à 5-65 % en moles,

- x correspondant à 0-50 % quand Q est au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par les α -oléfinés de formule III et les éthers vinyliques de formule IV, et x correspondant à 0-70 % quand Q est au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par les esters acryliques et méthacryliques de formule V, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinylpyrrolidone.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère est présent dans une proportion comprise entre 0,2 et 5 % par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée dans une bombe aérosol et contient de 0,2 à 4 % en poids d'au moins un copolymère, de 6 à 30 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué par un gaz propulseur liquéfié sous pression tel que le dichlorodifluorométhane, le trichlorofluorométhane, le monodichlorofluorométhane, le protoxyde d'azote ou du gaz carbonique ou des mélanges de ceux-ci.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle est une solution hydroalcoolique contenant de 0,4 à 5 % en poids d'au moins un copolymère et constitue une lotion de mise en plis.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques tels que des parfums, des colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits cationiques, des produits non ioniques, des silicones, ou d'autres résines cosmétiques.
20. Copolymères nouveaux caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule générale suivante



dans laquelle :

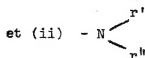
A représente soit le radical : $-\overset{\text{R}_4}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-$

soit le radical : $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_2}{|}}-$

Z, Z' et Y' représentent un radical pris dans le groupe constitué par : -OH et $-\text{OB}^+$, B⁺ étant un ion métal alcalin, ammonium ou ammonium substitué,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par :

(i) -OR', R' étant un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 5 atomes de carbone,



r' et r'' représentent un

- atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié,
 5 éventuellement substitué par un ou plusieurs OH, ledit radical ayant de 1 à 5 atomes de carbone, ou r' et r'' pris ensemble forment un hétérocycle pris dans le groupe constitué par la pyrrolidine, la pipéridine, la morpholine et la N-méthyl pipérazine,
 10 R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
 R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle,
 R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone,
 15 R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et R₆ représente un atome d'hydrogène ou le radical
- $$\begin{array}{c} \text{R}_7 \\ | \\ - \text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{R}_7 \end{array} \quad , \text{ R}_7 \text{ représentant un atome d'hydrogène ou}$$
- 20 le radical méthyle et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus
 t + t' correspondant à 30-55 % en moles, t étant au moins égal à 10 %,
 v correspondant à 5-50 % en moles,
 25 w correspondant à 5-65 % en moles,
 x correspondant à 0-50 % quand Q est au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par les α-oléfinés de formule III et les éthers vinyliques de formule IV,
 et x correspondant à 0-70 % quand Q est au moins un motif d'un
 30 monomère pris dans le groupe constitué par les esters acryliques et méthacryliques de formule V, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinylpyrrolidone.